

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-197640

(43)Date of publication of application : 29.08.1991

---

(51)Int.Cl.

C22C 27/02  
C22C 1/00  
C22C 1/02  
C23C 14/34

---

(21)Application number : 01-334805

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1989

(72)Inventor : OBATA MINORU

KOBANAWA YOSHIKO

---

## (54) HIGH PURITY TANTALUM MATERIAL AND ITS PRODUCTION AND TANTALUM TARGET USING THE SAME

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high purity Ta material usable for semiconductor device by melting Ta refined by an iodide decomposition method in high vacuum.

CONSTITUTION: Ta is refined by an iodide decomposition method. This Ta is melted in high vacuum of  $\leq 5 \times 10^{-5}$  mbar, by which a high purity Ta material in which oxygen content is regulated to  $\leq 50$  ppm and also the contents of Fe, Ni, and Cr are regulated to  $\leq 0.05$  ppm, respectively, is obtained. If the Ta refined by an iodide decomposition method is further refined by an electron beam melting method, a high purity Ta ingot minimal in contamination with oxygen and nitrogen can be prepared. By using this Ta material, a Ta target of arbitrary shape can be produced.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(A)10300650139

A

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-197640

⑫ Int.Cl. 5

C 22 C 27/02  
1/00  
1/02  
C 23 C 14/34

識別記号

103

序内整理番号

T371-4K  
7727-4K  
7727-4K  
9046-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)8月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲット

⑮ 特願 平1-334805

⑯ 出願 平1(1989)12月26日

⑰ 発明者 小畠 艾 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑱ 発明者 小塙 佳子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代理人 弁理士 別所 勝佑 外1名

明細書

1. 発明の名称

高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲット

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼鉄含有量が50ppm以下、錳、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材。

(2) ヨウ化物分解法により精製したタンタルを $5 \times 10^{-4}$ atm以下での真空中で溶解することを特徴とする請求項1記載の高純度タンタル材の製造方法。

(3) 電子ビーム溶解法により溶解することを特徴とする請求項2記載の高純度タンタル材の製造方法。

(4) 請求項1記載の高純度タンタル材を用いてなることを特徴とするタンタルターゲット。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(実用上の利用分野)

本発明は、半導体装置に使用される高純度タンタルとその製造方法及びそれを用いたスパッタターゲットに関する。

(従来の技術)

現在、VLSIの蓄積キャパシタ材料として、 $SiO_2$ に代わり酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )薄膜が検討されている。 $Ta_2O_5$ は $SiO_2$ に比べ約6倍の比誘電率を持つので、キャパシタ面積を小さくすることができる。しかし $Ta_2O_5$ は $SiO_2$ に比べリード電流が大きい、あるいは酸化したときに実験的な比誘電率が下がってしまう、等の理由から、これまで使われなかった。この $Ta_2O_5$ 薄膜は反応性スパッタリング法、CVD法などにより成長されるが、反応性スパッタリングの場合には、タンタルターゲットを用いてアルゴン、重水素混合気体中スパッタリングを行ない成長される。

一方VLSIの電極材料として、Mo、Wなどの高融点金属シリサイドが使われてきているが、次の電極材料として $Ta$ シリサイドが検討されてきている。 $Ta$ シリサイド膜を形成するには、いくつ

かの方法があるが、多結晶シリコン上にTa膜をつけ、その後シリコンとTaを反応させ自己遮蔽的にTaシリサイドを形成するには、純Taターゲットが使われる。

一般にVLSIに用いられる金属材料中の次のような不純物は電子に影響を及ぼすので、高純度であることが要求される。

- a. K, Li等のアルカリ金属(界面特性の変化)
- b. U, Tb等の放射性元素(ソフトエラー)
- c. Fe, Cr等の重金属(界面接合のトラブル)

ところで、現在工業的に製造されているタンタルターゲットは、電解法などにより精製したタンタルを蒸発してタンタルインゴットとし、それをターゲットに加工している。しかしながら、上述の元素を多量に含有しているためLSI用としては使用できない。これらの元素は酸性でも電子の特性に影響を及ぼすので、さらにタンタルを高純度化し、これを用いたタンタルターゲットを製造する必要があった。

(発明が解決しようとする課題)

ってきている。このようなことを背景に、次期電極材料は、電気抵抗が低いことが求められる。ところで、高純度金属シリサイド膜中の難溶は、電気抵抗を増加させる。特に近年、成膜プロセス中の汚染が非常に少くなり、ターゲット中の不純物がそのまま膜中の不純物濃度に反映するようになってきている。そこで我々は、Taターゲット中の難溶濃度と反応性Taシリサイド膜の比抵抗の関係を詳細に調べた。

まず多結晶シリコン上に0.1μmのTa膜を成膜し1000°CでランプアニールしTaシリサイド膜を形成した。Taターゲットの難溶濃度は、それぞれ30ppm, 50ppm, 100ppm, 250ppm, 400ppmである。他の不純物は、ほぼ同等の濃度である。このようにして成膜したTaシリサイド膜の比抵抗と難溶濃度の関係を示したのが、第1表である。この結果から明らかのように難溶を100ppm以上すると比抵抗が難溶濃度の増加とともに高くなる。このように、反応性Taシリサイド膜の比抵抗を低く抑えるには、Taターゲット中の難溶濃度は、50

特開平3-197630 (2)

従来の技術で製造したタンタルは不純物濃度が高く、LSI用材料として使用できない。そこで、本発明では半導体装置に使用可能な高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲットを提供することを目的とする。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、難溶含有量が50ppm以下、鉄、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材及びこれを用いたタンタルターゲットである。

さらに本発明は、この高純度タンタル材の製造方法であって、ヨウ化物分解法により精製したタンタルを $5 \times 10^{-4}$ mbat以下での真空中で蒸発することを特徴とする高純度タンタル材の製造方法である。

(作用)

LSIの集成度の上昇、電子の微細化に対応して、電気抵抗の増大による信号遅延が問題にな

pp以下でなければならない。

一方SiO<sub>2</sub>に代わる表面キャバシタ材料としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いる場合、最も大きい問題は、リーク電流が大きい点である。最近リーク電流がターゲット中の不純物濃度と関連のあることがわかつってきた。特に膜厚が非常に薄くなってきた場合に、難溶不純物の影響が顕著になってくる。そこでリーク電流に与える重金属不純物の影響について調べるため、成膜プロセスの異なる3種類のターゲットを用いて反応性スパッタによりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜を作製した。それぞれの鉄、ニッケル、クロムの濃度を第1表に示す。

第1表

	Fe	Ni	Cr	M	Ru	Rh
ターゲット A	<0.05	<0.05	0.05	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット B	0.2	0.1	0.2	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット C	10	5	15	<0.1	<0.01	0.01

この第1表に示した以外の元素の濃度はA, B,

C共にはば用等である。またその基板は、すべて約15mmとした。このそれぞれの膜の膜厚とリーグ電流密度の関係を第2図に示す。然、ニッケル、クロムの膜厚が最も低いターゲットAを用いて成長したTa<sub>x</sub>I<sub>y</sub>は、ターゲットB、Cを用いたものに比べてリーグ電流が極めて低く重金属系の膜が、リーグ電流を抑えるのに有効であり、それぞれの膜厚を0.35μm以下とする必要がある。

このようにVLSI用のタンタルターゲットは、ナトリウム、カリウムおよびウラン、トリウムの仕様も重要であるが、鈷、金、重金属系の膜厚も低くしなければならない。こうした仕様を満たす高純度ターゲットは以下のようなプロセスにより製造することができる。

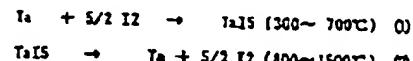
上述のような高純度タンタルターゲットは、ヨウ化物分解法と電子ビーム溶解を組み合わせることにより製造した高純度タンタル材より得ることができる。このヨウ化物分解法は化学蒸着法の一例である図中の1は、原料のタンタル4とヨウ素5を放電する反応容器である。2はフィラメントであり、Ta<sub>x</sub>I<sub>y</sub>の接続子を介して電源6に接続され、通常加熱により800-1500°Cの温度に加熱される。反応容器全体は恒温槽3の中に入れられ、300-700°Cに保持される。この温度範囲においては、前述のように(1)式の反応によって、タンタルとヨウ素が反応してTa<sub>x</sub>I<sub>y</sub>を生成する。Ta<sub>x</sub>I<sub>y</sub>はフィラメント上で(2)式に従いヨウ素とタンタルに分解し、フィラメント上にタンタルが析出し、ヨ

ウ素は再び原料のタンタルと反応してタンタルをフィラメント上に還ぶ。この間に、原料のタンタル中の不純物はタンタルよりヨウ素との反応性が低いため原料中に残存し、廻路内には純粋なタンタルのみがフィラメント上に還ばれる。ヨウ化物分解法による高純度タンタルは、このような環境で精製が行われる。各種金属ヨウ化物の蒸気圧は温度に大きく依存し、タンタルヨウ化物の生成温度(300-700°C)においてはTa<sub>x</sub>I<sub>y</sub>、K、U、Th、Fe、Crのヨウ化物の蒸気圧は序々に低くこれより精製効果が高くなる。

一方、電子ビーム溶解法は、蒸気圧の差を利用して不純物を分離する方法である。特に蒸気圧の高いナトリウム、カリウムなどは精製効果が高い。前述したヨウ化物分解法で精製されたチタンは、電子ビーム溶解によりさらに精製される。溶解は、 $5 \times 10^{-4}$ bar以下の高真空中で行われるため酸素や空気による汚染も少なく高純度のタンタルインゴットを作ることができる。このインゴットを鍛造、機械加工により任意の形状のターゲット

特開平3-197640 (3)

方法である。質量は次式(1)、(2)の反応を用いて行かれる。



すなわち、タンタルはヨウ素と300-700°Cの温度でTaI<sub>5</sub>を生成する(1)式。さらにTaI<sub>5</sub>は800-1500°Cの高温で前記の式に示すようにタンタルとヨウ素に分解する性質を有する。第3図は、このヨウ化物分解法による高純度タンタルの製造装置の一例である図中の1は、原料のタンタル4とヨウ素5を放電する反応容器である。2はフィラメントであり、Ta<sub>x</sub>I<sub>y</sub>の接続子を介して電源6に接続され、通常加熱により800-1500°Cの温度に加熱される。反応容器全体は恒温槽3の中に入れられ、300-700°Cに保持される。この温度範囲においては、前述のように(1)式の反応によって、タンタルとヨウ素が反応してTaI<sub>5</sub>を生成する。TaI<sub>5</sub>はフィラメント上で(2)式に従いヨウ素とタンタルに分解し、フィラメント上にタンタルが析出し、ヨ

トに仕上げる。

(実施例)

第3図に示すハステロイ鋼の反応容器内に原料として市販のタンタルとヨウ素を入れ、約550°Cに加熱した恒温槽の中にいた。直径2.0mmのタンタル製フィラメントを直接通常加熱により約1000°Cに加熱しフィラメント上にタンタルを析出させた。105時間後フィラメントが直径25mmまで成長した。このようにして製造した高純度タンタルを $1 \times 10^{-4}$ barの真空中で電子ビーム溶解を行ないさらに精製した。その後鍛造、機械加工によりターゲットに仕上げた。図2、ヨウ化物分解法後、電子ビーム溶解後の分析値を第2表に示す。

(以下余白)

特許平3-197610 (4)

(p.p.m.)									
	Fe	Mn	Cr	Mo	N	O	Na	K	V
原 料	40	125	26	125	260	776	3	3	0.05
3-ウ化物分解法	—	—	—	—	—	—	<0.1	<0.1	<0.001
3-ウ化物分解法 +電子ビーム処理	—	—	—	—	—	—	<0.1	<0.1	<0.001

この表に示されているように、ヨウ化物分層法と電子ビーム着色とを組合わせることにより、各々の元剤の含有量を大幅に低減することができる。

次いでこのターゲットを用いて多結晶シリコン上に  $0.1\mu$  の Ti 膜をスパッタリング法により成膜し 1000°C でランプアニールして Ti シリサイド膜を作製した。4 種子法により膜の比抵抗を測定したところ  $35.2 \mu\Omega$  の値であった。

また、上述のターゲットを用いて反応性スパッタにより  $T_{90.0}$  を実現し、電界をかけてその時のリーグ電流を測定したところ、 $2.5 \mu A$  の時  $1 \times 10^{-7} A \cdot cm^{-2}$  のリーグ電流密度であった。

### 〔発明の効果〕

本発明によれば、ヨウ化物分離法によりタンタルを電子ビーム溶解することにより、従来よりさらに高純度なタンタル材を製造することができ、これより高純度のタンタルターゲットが得られる。

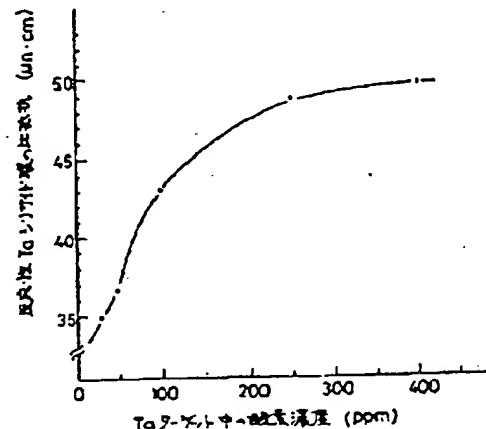
#### 4. 西園の簡単な説明

第1圖は反応性Teシリサイド組成基抗とTeターゲット中の質量濃度の関係を示す特性図。第2

図は  $T_{\alpha}, 0$  両成のリーク電流の電界強さ依存性を示す特性図、第3図は従来のヨウ化物分解法の測定装置の概略図である。

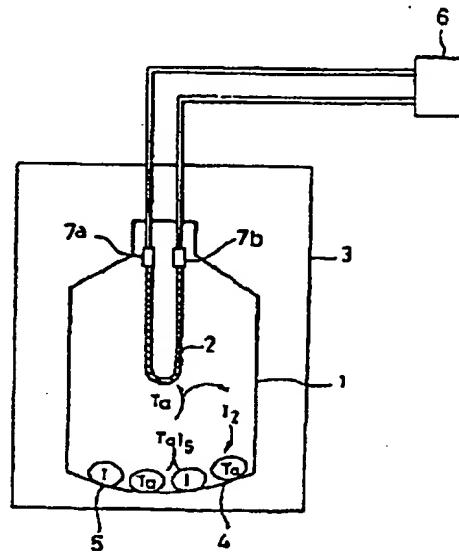
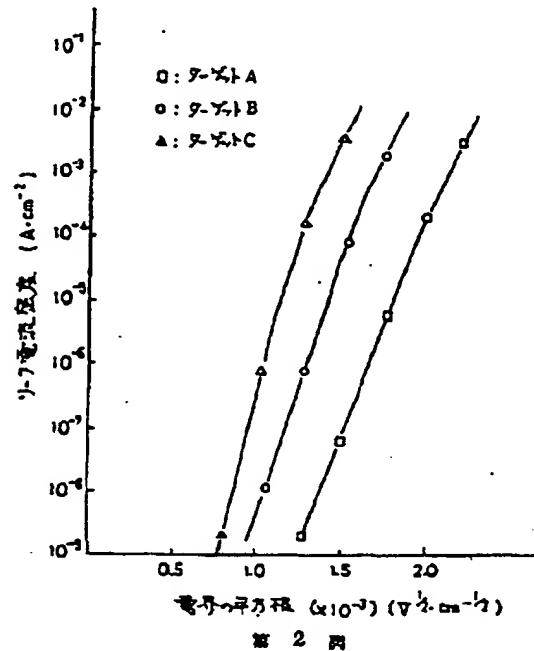
1 ... 反応容器、	2 ... フィラメント
3 ... 水槽、	4 ... タンタル
5 ... ヨウ素、	6 ... 電極
7a, 7b ... 接触子	

代理人 井原士 则 近 重 佑  
内 松 山 尤 之



第六圖

特開平3-197610 (5)



第 3 図